

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(1) Publication number : 06-049443
(43) Date of publication of application : 22.02.1994

(51) Int. Cl. C09K 9/02
G03C 1/73
G11B 7/24

(21) Application number : 05-072885 (71) Applicant : IRIE MASAHIRO
(22) Date of filing : 09.03.1993 (72) Inventor : IRIE MASAHIRO

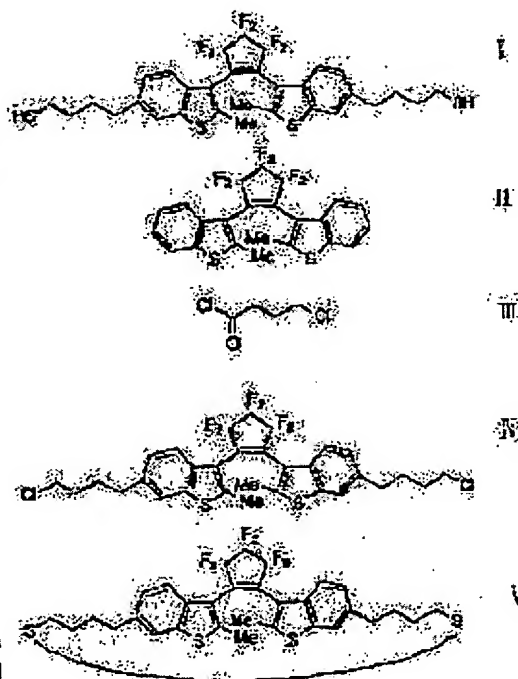
(30) Priority
Priority number : 04 86153 Priority date : 10.03.1992 Priority country : JP

(54) PHOTOCROMIC MOLECULE WITH KEY

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a new compound useful as a photochromic material not extinguishing memory and indication and optically reacting when laid in a specific environment because of control of photochromic reaction by a specific outer signal.

CONSTITUTION: A photochromic molecule comprising a site capable of reversibly controlling conformation by an outer signal and a site of carrying out photochromic reaction, such as bis(2-methyl-6-(4-mercaptobutyl)benzo[b]thiophen-3-yl) hexafluorocyclopentene of formula I. The compound of formula I, for example, is obtained by reacting a compound of formula II with a compound of formula III, reacting the reaction product with NaBH₄ in trifluoroacetic acid, successively converting a chloro-substituent group of the formed compound of formula IV to iodine and reacting the resultant substance with ethyl potassium xanthogenate ester and ethylenediamine in order. The compound of formula I showing red by ultraviolet irradiation is made into a compound of formula V not coloring by ultraviolet irradiation with an oxidizing agent as an outer signal.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of

Best Available Copy

rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998, 2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-49443

(43) 公開日 平成6年(1994)2月22日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 9/02		B 7188-4H		
G 0 3 C 1/73	5 0 3	8910-2H		
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21) 出願番号 特願平5-72885

(22) 出願日 平成5年(1993)3月9日

(31) 優先権主張番号 特願平4-86153

(32) 優先日 平4(1992)3月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 591001514

入江 正浩

福岡県春日市春日公園1-29-4-404

(72) 発明者 入江 正浩

福岡県春日市春日公園1丁目29番地

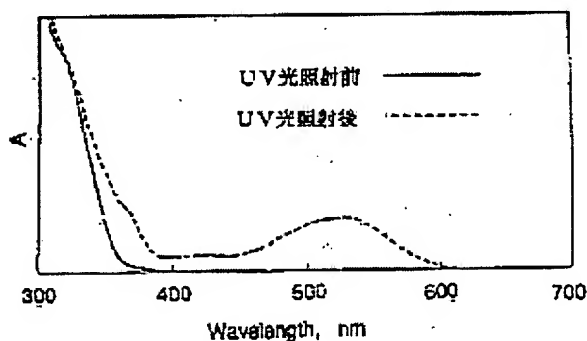
(74) 代理人 弁理士 野崎 誠也

(54) 【発明の名称】 鍵付フォトクロミック分子

(57) 【要約】

【構成】 同一分子内に、外部信号によりコンフォメーションを可逆的に規制する部位、およびフォトクロミック反応する部位の両者を有するフォトクロミック分子および該フォトクロミック分子を含有するフォトクロミック組成物。

【効果】 本発明のフォトクロミック分子及び組成物を用いれば、フォトクロミック反応を外部信号により制御することが可能になる。すなわち、室内光ではメモリあるいは表示は消滅しないが、特定の環境下（たとえば高温状態、還元剤雰囲気、電気化学的還元条件）に置けば、光反応するフォトクロミック材料になる。また、光メモリ材料に用いれば、読みだし光によりメモリの破壊されない材料となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 同一分子内に、外部信号によりコンフォメーションを可逆的に規制する部位、およびフォトクロミック反応する部位の両者を有することを特徴とするフォトクロミック分子。

【請求項2】 請求項1のフォトクロミック分子を含有することを特徴とするフォトクロミック組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なフォトクロミック分子および組成物に関するものである。フォトクロミック分子および組成物の利用分野としては、光メモリ、光表示素子、光量調節体、色調変換体などが挙げられる。

【0002】

【従来の技術】 フォトクロミック分子とは、光の作用により状態の異なる2つの異性体を可逆的に生成する分子を言う。従来のフォトクロミック分子は、光反応が吸収光量に比例して進むため、例えば弱い光でも長時間照射を続けると必ず色変化が生じる性質を持っていた。そのため、光メモリ材料や光表示材料などへ応用しようとする際、室内光でメモリ或いは表示が破壊される、あるいは読み出し光によりそれらが消滅するという欠点をもっていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情に鑑みなされたものであって、その目的は、フォトクロミック分子に鍵機構を導入し、特定の外部信号を受けた時には鍵が開き光反応するが、通常の状態すなわち鍵が閉じた状態では光反応しないフォトクロミック分子を構築することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 光反応に際して幾何構造変化を必要とするフォトクロミック分子に、可逆的に結合する官能基を導入すると、分子のコンフォメーションが特定の形に固定され、光反応が制御される。すなわち、例えば、ある外部信号により光反応に不利なコンフォメーションに分子を固定した場合には、フォトクロミック光反応は制限され、又、他の外部信号により分子の固定を解除した場合には、自由なコンフォメーションが取れるようになり、フォトクロミック反応が進むようになる。本発明のフォトクロミック分子は、外部信号によりコンフォメーションを可逆的に規制する部位、およびフォトクロミック反応する部位の両者を有するものである。

【0005】 本発明における外部信号によりコンフォメーションを可逆的に規制する部位は、結合が外部信号により可逆的に生成・解裂する官能基を有していれば特に

2

限定されない。該結合としては、共有結合、イオン結合、配位結合、水素結合などが挙げられる。好ましい結合としては、エステル結合、アミド結合、ジスルフィド結合、ヒドロキシカルボニル間の水素結合などが挙げられる。また、好ましい官能基としては、ヒドロキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基などが挙げられる。

【0006】 本発明におけるフォトクロミック反応する部位は、光反応に際して幾何構造変化を必要とするものであれば、特に限定されないが、好ましい例として、スピロピラン誘導体、アゾベンゼン誘導体、ジアリールエテン誘導体などが挙げられる。特に、耐久性、熱安定性の点からジアリールエテンが最も好ましい。

【0007】 本発明における外部信号としては、熱、光、電気、磁気、酸化/還元剤、水素結合物質などが挙げられる。好ましい外部信号は、コンフォメーションを可逆的に規制する部位が有する結合の種類に当然依存する。例えば、該結合がジスルフィドの結合の場合、好ましい外部信号として、四酢酸鉛やトリプロボ水素化ホウ素カリウムなどの酸化/還元剤、熱および電気化学的酸化/還元などが挙げられる。また、該結合がヒドロキシカルボニル間の水素結合の場合、好ましい外部信号としてエタノールなどの水素結合性物質などが挙げられる。

【0008】 本発明のフォトクロミック分子は、単独または集合体としても用いることができるが、組成物としても用いることができる。本発明のフォトクロミック組成物は、同一分子内に、外部信号によりコンフォメーションを可逆的に規制する部位、およびフォトクロミック反応する部位の両者を有するフォトクロミック分子を含有するものである。

【0009】 本発明のフォトクロミック組成物の成分として、該フォトクロミック分子以外に、分散剤、外部信号物質などが挙げられる。該分散剤は、フォトクロミック分子のコンフォメーション変化を妨げないものであれば特に限定されないが、シクロヘキサンなどの有機溶媒、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンなどの高分子材料、およびガラス等があげられる。また、該外部信号物質として、酸化/還元剤および水素結合物質が挙げられる。

【0010】

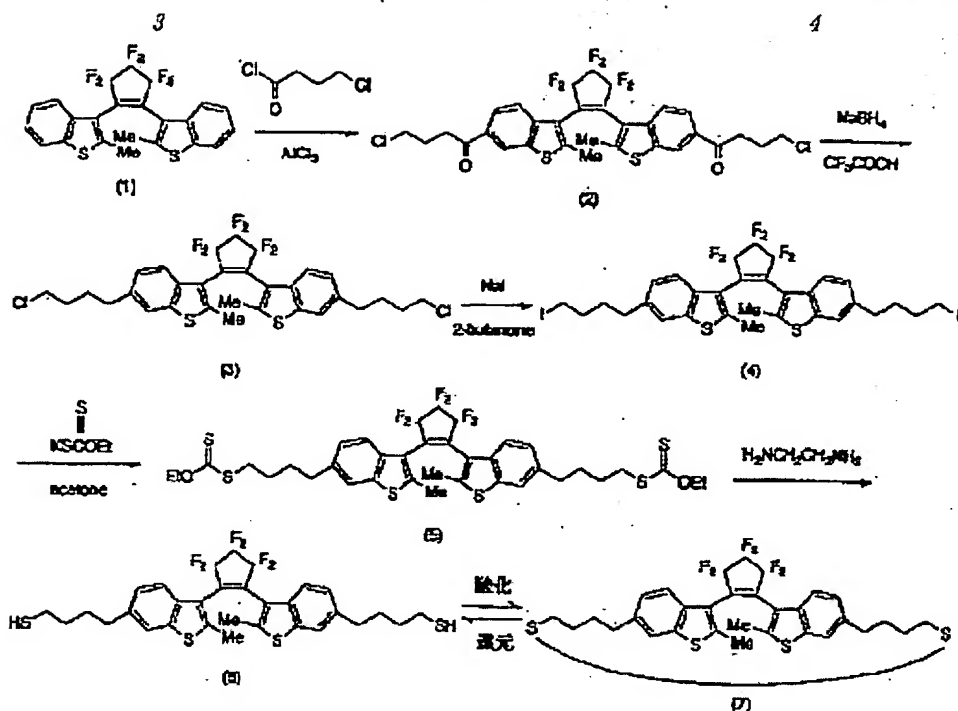
【実施例】 次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

化合物(6)を次の合成ルートにより得た。

【0011】

【化1】



【0012】①ビス(2-メチル-6-(4-クロロ-1-ケトブチル)ベンゾ[b]チオフェン-3-イル)ヘキサフルオロシクロペンテン〔化合物(2)〕の合成
 ビス(2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3-イル)ヘキサフルオロシクロペンテン〔化合物(1)〕1gをニトロベンゼン20mlに溶解し、これに無水塩化アルミニウム0.8g、4-クロロブタン酸クロリド1gを加え、室温下2時間攪拌し反応を終了する。反応混合物を希塩酸で洗浄した後乾燥し、これをシリカゲルクロマトグラフィによりヘキサンで展開しニトロベンゼンを除去した。続いて分離精製することにより化合物(2)を840mg(58%)得た。

【0013】②ビス(2-メチル-6-(4-クロロブチル)ベンゾ[b]チオフェン-3-イル)ヘキサフルオロシクロペンテン〔化合物(3)〕の合成
 化合物(2)650mgをトリフルオロ酢酸10mlに溶解させ、これにナトリウムボロハイドライド0.7gを添加し、10時間室温で攪拌した。反応混合物に水、エーテルを加え有機層を乾燥、溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、化合物(3)を320mgを合成した(51%)。

【0014】③ビス(2-メチル-6-(4-ヨードブチル)ベンゾ[b]チオフェン-3-イル)ヘキサフルオロシクロペンテン〔化合物(4)〕の合成
 次のチオエステル化反応の収率向上のためクロロ置換基のヨウ素への変換をおこなった。化合物(3)320mgを2-ブタノンに溶解させ、これに過剰のヨウ化ナトリウムを加へ24時間加熱還流した。沈殿物を濾過、溶媒留去の後、シリカゲルクロマトグラフィにより精製し、化合物(4)を420mg(定量的)を得た。

【0015】④化合物(4)のジチオ炭酸エステルへの変換

化合物(4)420mgをアセトン20mlに溶解させ、これにジチオ炭酸0-エチルカリウム(Potassium xanthogenete)320mgを加え5時間加熱還流した。溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより分離精製することによりジチオ炭酸二エステル体〔化合物(5)〕を400mg得た(定量的)。

【0016】⑤ビス(2-メチル-6-(4-メチルカプトブチル)ベンゾ[b]チオフェン-3-イル)ヘキサフルオロシクロペンテン〔化合物(6)〕の合成
 化合物(5)310mgを少量のクロロホルムに溶解させ、これを20mlのエチレンジアミンに加え、減圧留去により先に加えたクロロホルムを除いた。これを60℃、6時間加熱した。室温まで冷却後、エーテルを加え、希塩酸で洗浄することによりアミンを除き、溶媒の乾燥、留去後、TLCシリカゲルクロマトグラフィ分取により化合物(6)180mgを得た(72%)。

【0017】⑥ビス(2-メチル-6-(4-メルカプトブチル)ベンゾ[b]チオフェン-3-イル)ヘキサフルオロシクロペンテン〔化合物(6)〕の分子内ジスルフィド結合の生成(錠をオン)
 化合物(6)80mgをベンゼン25mlに溶解し、これに200gの四酢酸塩鉛を加え室温下4時間攪拌した。溶媒留去後、TLCシリカゲルカラムクロマトグラフィにより展開し、UV蛍光発色するがフォトクロミズムを示さないバンドをかきとり、抽出することにより分子内ジスルフィド体(7)22mgを得た。

【0018】化合物(7)： ^1H-NMR ($CDCl_3$)

5

6

1,) $\delta=1.70$ (8H, m, β , γ -CH₂),
2.17 (6H, s, Me (a-p)), 2.46 (6
H, s, Me (p)), 2.66 (8H, m, α , δ -
CH₂), 6.99 (2H, d, $J=8$ Hz, 5-H
(p)), 7.16 (2H, d, $J=8$ Hz, 5-H
(p)), 7.38 (2H, s, 7-H (p)), 7.
45 (2H, s, 7-H (a-p)), 7.46 (2
H, d, $J=8$ Hz, 4-H (p)), 7.55 (2
H, d, $J=8$ Hz, 4-H (a-p)).

【0019】酸化により得られた化合物(7)は、長時
間は紫外光照射しても着色反応は認められなかった。こ
れは、2つのベンゾチオフェン環が平行なコンフォーメー
ションを取っていることによる。しかし、トリプロボ水*

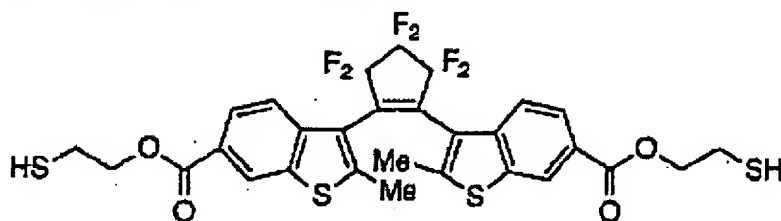
* 素化ホウ素カリウムを作用させた後、紫外光照射すると
赤色に変化した(図1)。これは、還元反応によりS-S
結合が解裂し、自由回転が可能になったためである。
S-S結合は高温下(100℃以上)においても解裂
し、フォトクロミック反応性を示すようになった。

【0020】実施例2

メルカプト基を6, 6' 位に持つビス(ベンゾチエニ
ル)パーフルオロシクロペンテン誘導体〔化合物
(8)〕をシクロヘキサンに分散し、その溶液のフォ
トクロミック反応性を検討した。

【0021】

【化2】



(8)

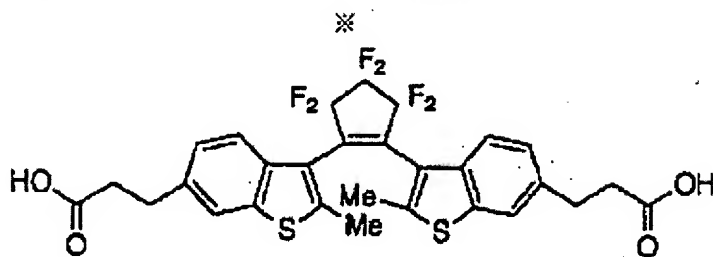
【0022】化合物(8)は、紫外線照射により赤く着
色反応した(図2)。しかし、四酢酸鉛を作用させると、
光反応性を示さなくなった。これは、分子内S-S
結合が生成し、コンフォーメーションが反応に不利な平行
型に固定されたためである。酸化は、電気化学的にも進
行し、同様に光反応性が失われた。

【0023】実施例3

※ヒドロキシカルボニル基を6, 6' 位に持つビス(ベン
ゾチエニル)パーフルオロシクロペンテン誘導体〔化
合物(9)〕をシクロヘキサンに分散し、その溶液のフォ
トクロミック反応性を検討した。

【0024】

【化3】



(9)

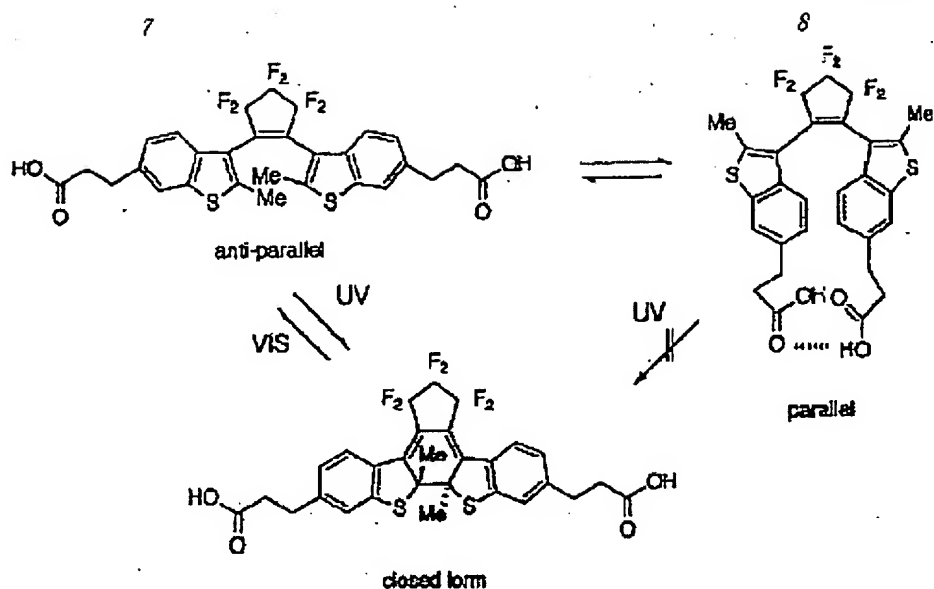
【0025】化合物(9)は、シクロヘキサン中におい
ては、紫外線照射(313nm)しても閉環反応は進ま
ず、全く色変化は観測されなかった。これは、2つのヒ
ドロキシカルボニル基の分子内水素結合によりコンフォー
メーションが固定され、閉環体の構造が取れなかったた
めと考えられる。それに対し、エタノール中においては
図3に示す様に紫外線(313nm)の照射により赤色
に着色した。この赤色は可視光照射により退色し、可逆
性の良いフォトクロミック反応性を示した。これは、エ
タノール中において水素結合が破壊され、ベンゾチオ
フェン環が自由に回転できるようになったためと考えられ
る。

【0026】実施例4

化合物(9)をシクロヘキサン中に分散し、その溶液の
フォトクロミック反応性をエタノールを少量ずつ添加し
ながら測定した。光反応の量子収率の測定結果を図4に
示す。エタノールの存在しない時には光反応しないが、
エタノールがわずかに存在すると著しく反応性の向上が認
められた。これは、添加したわずかのエタノールがヒド
ロカルボニル基に近付き基水素結合を開裂し、ベンゾチ
オフェンが自由回転できるようになったためと考えられ
る。その反応機構を化4に示した。

【0027】

【化4】



【0028】

【発明の効果】以上のフォトクロミック材料を用いれば、フォトクロミック反応を外部信号により制御することが可能になる。すなわち、室内光ではメモリあるいは表示は消滅しないが、特定の環境下（たとえば高温状態、還元剤雰囲気、電気化学的還元条件下）に置けば、光反応するフォトクロミック材料になる。また、光メモリ材料に用いれば、読みだし光によりメモリの破壊され

ない材料となる。

【図面の簡単な説明】

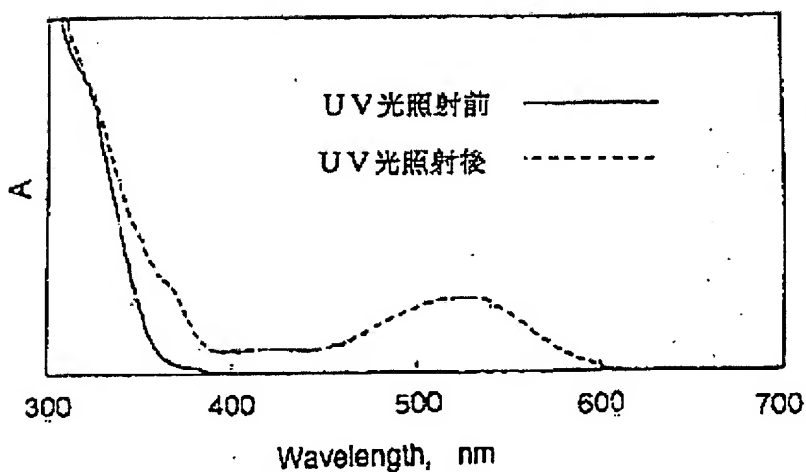
【図1】化合物（6）のフォトクロミック反応。

【図2】化合物（8）のフォトクロミック反応。

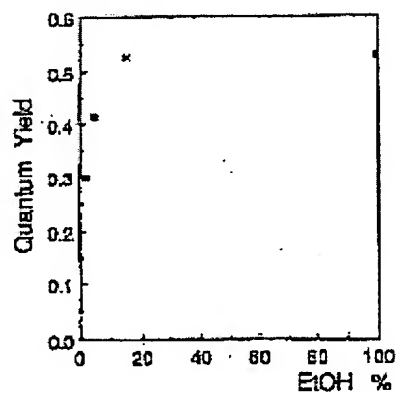
【図3】エタノール中における化合物（9）の吸収スペクトル変化。

【図4】化合物（9）の閉環反応の量子収率のEtOH濃度依存性。

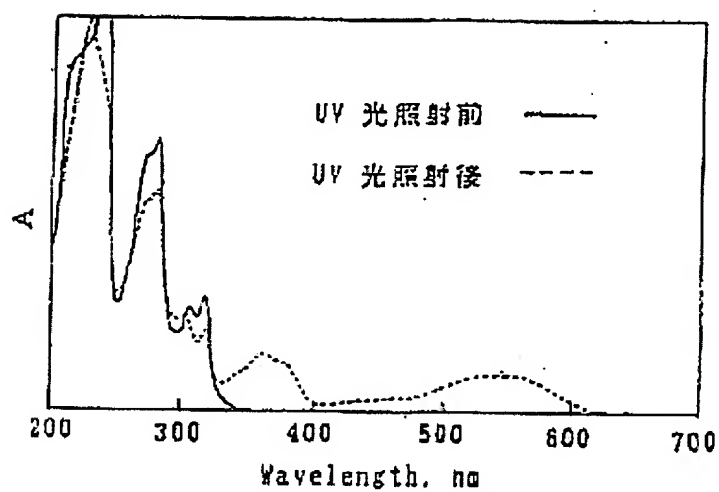
【図1】



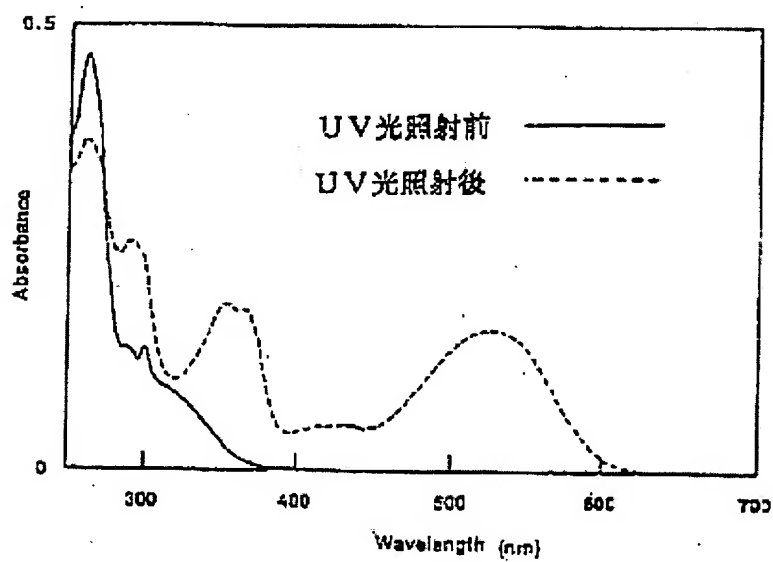
【図4】



【図2】



【図3】



An Optically Active Diarylethene Having Cholesterol Units: A Dopant for Photoswitching of Liquid Crystal Phases

Kengo Uchida,* Yoji Shimizu,¹ Yohji Yamashita,¹ and Masahiro Inagaki^{1†}

¹Department of Materials Chemistry, Faculty of Science and Technology, Ryukoku University, Seta, Chu, 520-2194
[†]Department of Organic Materials, Osaka National Research Institute, ATST-MIT, 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda 565-0877
[‡]Present Address: ¹Department of Chemistry, University of Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, Germany
[§]Department of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University and CREST, Japan Science and Technology Corporation (JST), 6-10-1 Hakozaki, Fukuoka 812-8581

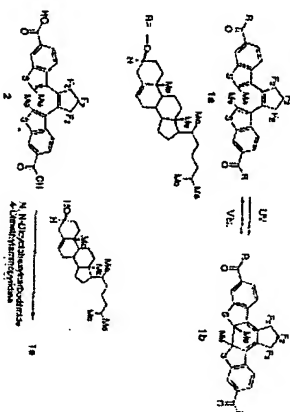
(Received March 1, 2000; CL-000207)

A diarylethene¹ having cholesterol units was synthesized in an attempt to use it as a dopant to control the phase of liquid crystals. By the addition of the diarylethene, 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (K-15) (Tokyo Kasei) nematic liquid crystal showed cholesteric liquid crystalline texture. Upon irradiation with UV light, the cholesteric phase was decomposed. The cholesteric phase was recovered by visible light irradiation. The reversible photoinduced phase change was observed by alternate irradiation with UV and visible light.

Photoinduced reversible phase change of liquid crystals is a potentially useful technique to control optical properties of switching or display devices.² Such phase change can be induced by using photochromic compounds as dopants. As the first example, Saito et al. reported on reversible color changes in cholesteric phases induced by photochromic cis-trans isomerization of dissolved azobenzene molecules.³ Recently, the azobenzene derivatives⁴ and photochromic thionin dyes⁵ were also applied for the rapid switching of ferroelectric liquid crystals.

Saito et al.⁶ investigated the photo-induced isomerization of azobenzene in compressed liquid crystals composed of cholesteric and cholesteric nematic, and found the transmittance of the liquid crystals was controlled by photoirradiation. Therefore, a lot of photochromic compounds have been used as the photochromic dopants to induce phase changes in liquid crystals.⁷ On doping the photochromic compounds to thermotropic liquid crystals, thermal stability of both isomers of the photochromic compounds was desired. Recently, Ferringa et al.⁸ reported that a dopant to induce the phase change. It is known that some of diarylethenes lack the fatigue resistance property,⁹ while diarylethenes that have benzobiphenyl rings have excellent fatigue resistance.¹

Herein we have synthesized a diarylethene-cholesterol derivative having two cholesteric units and doped it into K-15 liquid crystal in an attempt to induce the phase changes with high performance. The diarylethene (1)¹⁰ was synthesized by condensation of thiodi-2¹¹ and 2 equivalent amount of cholesterol in the presence of diethylaluminum chloride as the dehydrogenation reagent. The hexane solution of 1a is colorless and the absorption maximum was observed at 318 nm ($\epsilon: 1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Upon irradiation with UV light, the hexane solution turned red-purple, producing the closed-ring isomer 1b as shown in Figure 1. The colored isomer showed the absorption maximum at 348 nm. The colored isomer 1b was stable even at 70 °C and never returned to



the colorless isomer 1a in the dark. Upon irradiation with visible light ($\lambda > 480 \text{ nm}$), the color disappeared and colorless 1a was regenerated. The photochromic reaction was also monitored by ¹H NMR spectra. The methyl signals of 1a were observed at 2.23 and 2.32 ppm in CDCl₃. They were attributed to signals of *gauche* and *anti* conformations, respectively. The ratio of *gauche* to *anti* conformations was 65 : 35, which is almost same as parent compound. Upon UV irradiation, a new signal appeared at 2.03 ppm, that is attributable to the methyl signal of closed-ring isomer 1b and the signal disappeared by visible light irradiation.

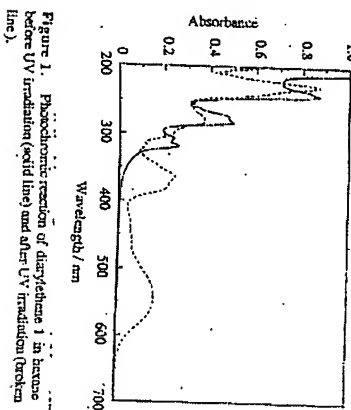


Figure 1. Photoreaction of diarylethene 1 in hexane before UV irradiation (solid line) and after UV irradiation (dotted line).

Table 1. Pitch value and helical twisting power of the cholesteric phase formed by doping 1 to K-15 as determined by the Cano-Grandjean method.

Photochrome	Content / wt%	Pitch / μm	Phase transition / °C
1a	2.0	10	N* 35.7

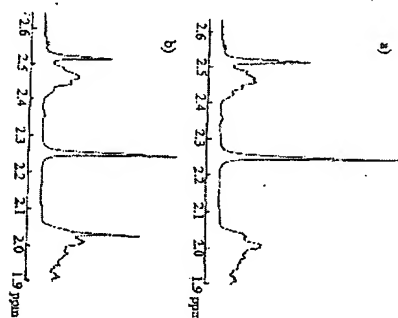


Figure 2. The ¹H NMR spectra of 1a before UV irradiation (a) and after UV irradiation (b) in CDCl₃.

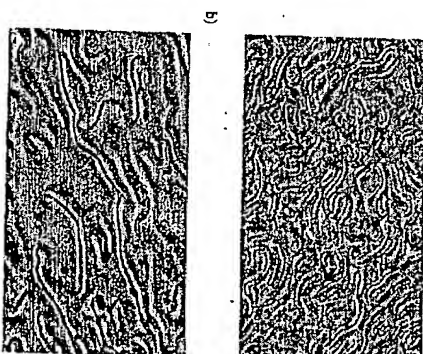


Figure 3. The texture of the twisted nematic and nematic liquid-crystalline phases; 2.0 wt% of 1 in K-15 at 34.8 °C. (a) Cholesteric finger print texture. (b) Nematic texture.

atom. Quantum yields of the photochromic reaction could not be obtained, because isolation of the closed-ring isomer by HPLC failed.

Diarylethene 1a was doped into a nematic liquid crystal, K-15 to form a cholesteric phase (Figure 3a) and the texture was monitored using polarized microscope (Olympus BH-2). In order to obtain a stable cholesteric phase, the addition of 1-2 wt% of 1a was needed. The phase transition temperature of chiral nematic to isotropic phase (N*_i) of the mixture of 1a (2.0 wt%) and K-15 was 35.7 °C. The pitch and helical twisting power were determined by the droplet method¹² and the Grandjean-Cano method.¹³ The results are summarized in Table 1. When the mixture was irradiated with UV light (254 nm) for 60 s at 34.8 °C, the chiral nematic phase disappeared and a nematic phase texture was observed (Figure 3b). The N_i phase transition temperature of the photoirradiated sample was 35.5 °C, which was similar to N_i phase transition temperature. Irradiation with visible light ($\lambda > 480 \text{ nm}$) for 1 or 2 s, finger print texture of cholesteric phase was regenerated. The cycle could be repeated more than 50 times without deterioration of the liquid-crystalline phase.

This work was supported by a Foundation from Ryukoku University and by CREST of Japan Science and Technology Corporation (JST).

References and Notes

1. M. Irie and M. Morita, *J. Org. Chem.*, **53**, 803 (1988); M. Irie and K. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 985 (1999); S. H. Kawakami, S. L. Gilat, and J. M. Lehn, *Chem. Rev.*, **1**, 283 (1995); G. M. Tazuke and J. M. Lehn, *Chem. Rev.*, **1**, 283 (1995); S. Imai, T. Endo, and H. Bonna-Laurin, "Photochromic Molecules and Systems," Elsevier, Amsterdam (1996).
2. E. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7083 (1971).
3. M. Negishi, O. Tazuke, T. Endo, T. Iiyama, J. Kawamura, M. Asawa, and S. Tachibana, *Chem. Lett.*, 1996, 319.
4. L. Dineen and R. P. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8111 (1997).
5. S. Saito and H. Ueda, *Dehydrogenation-Catalyzed Reaction*, **1**, 429 (1997).
6. T. Ikeda and O. Tazuke, *Science*, **268**, 1873 (1995); T. Ikeda, T. Saito, and K. Ichimura, *Nature*, **428**, 301 (1995).
7. M. Irie, T. Ueda, K. Uchida, S. Kobayashi, and Y. Shimizu, *Chem. Commun.*, 1999, 747.
8. Infrared spectra: mp 202.1–203.9 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ = 0.85–1.50 (84H, m), 2.25 (6H, s), 2.32 (6H, s), 7.34 (2H, d, *J* = 8.2 Hz), 7.53 (2H, d, *J* = 8.2 Hz), 7.83 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 8.04 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 8.33 (2H, s), 8.40 (2H, s), 8.41 (2H, s), 8.42 (2H, s), 8.43 (2H, s), 8.44 (2H, s), 8.45 (2H, s), 8.46 (2H, s), 8.47 (2H, s), 8.48 (2H, s), 8.49 (2H, s), 8.50 (2H, s), 8.51 (2H, s), 8.52 (2H, s), 8.53 (2H, s), 8.54 (2H, s), 8.55 (2H, s), 8.56 (2H, s), 8.57 (2H, s), 8.58 (2H, s), 8.59 (2H, s), 8.60 (2H, s), 8.61 (2H, s), 8.62 (2H, s), 8.63 (2H, s), 8.64 (2H, s), 8.65 (2H, s), 8.66 (2H, s), 8.67 (2H, s), 8.68 (2H, s), 8.69 (2H, s), 8.70 (2H, s), 8.71 (2H, s), 8.72 (2H, s), 8.73 (2H, s), 8.74 (2H, s), 8.75 (2H, s), 8.76 (2H, s), 8.77 (2H, s), 8.78 (2H, s), 8.79 (2H, s), 8.80 (2H, s), 8.81 (2H, s), 8.82 (2H, s), 8.83 (2H, s), 8.84 (2H, s), 8.85 (2H, s), 8.86 (2H, s), 8.87 (2H, s), 8.88 (2H, s), 8.89 (2H, s), 8.90 (2H, s), 8.91 (2H, s), 8.92 (2H, s), 8.93 (2H, s), 8.94 (2H, s), 8.95 (2H, s), 8.96 (2H, s), 8.97 (2H, s), 8.98 (2H, s), 8.99 (2H, s), 9.00 (2H, s), 9.01 (2H, s), 9.02 (2H, s), 9.03 (2H, s), 9.04 (2H, s), 9.05 (2H, s), 9.06 (2H, s), 9.07 (2H, s), 9.08 (2H, s), 9.09 (2H, s), 9.10 (2H, s), 9.11 (2H, s), 9.12 (2H, s), 9.13 (2H, s), 9.14 (2H, s), 9.15 (2H, s), 9.16 (2H, s), 9.17 (2H, s), 9.18 (2H, s), 9.19 (2H, s), 9.20 (2H, s), 9.21 (2H, s), 9.22 (2H, s), 9.23 (2H, s), 9.24 (2H, s), 9.25 (2H, s), 9.26 (2H, s), 9.27 (2H, s), 9.28 (2H, s), 9.29 (2H, s), 9.30 (2H, s), 9.31 (2H, s), 9.32 (2H, s), 9.33 (2H, s), 9.34 (2H, s), 9.35 (2H, s), 9.36 (2H, s), 9.37 (2H, s), 9.38 (2H, s), 9.39 (2H, s), 9.40 (2H, s), 9.41 (2H, s), 9.42 (2H, s), 9.43 (2H, s), 9.44 (2H, s), 9.45 (2H, s), 9.46 (2H, s), 9.47 (2H, s), 9.48 (2H, s), 9.49 (2H, s), 9.50 (2H, s), 9.51 (2H, s), 9.52 (2H, s), 9.53 (2H, s), 9.54 (2H, s), 9.55 (2H, s), 9.56 (2H, s), 9.57 (2H, s), 9.58 (2H, s), 9.59 (2H, s), 9.60 (2H, s), 9.61 (2H, s), 9.62 (2H, s), 9.63 (2H, s), 9.64 (2H, s), 9.65 (2H, s), 9.66 (2H, s), 9.67 (2H, s), 9.68 (2H, s), 9.69 (2H, s), 9.70 (2H, s), 9.71 (2H, s), 9.72 (2H, s), 9.73 (2H, s), 9.74 (2H, s), 9.75 (2H, s), 9.76 (2H, s), 9.77 (2H, s), 9.78 (2H, s), 9.79 (2H, s), 9.80 (2H, s), 9.81 (2H, s), 9.82 (2H, s), 9.83 (2H, s), 9.84 (2H, s), 9.85 (2H, s), 9.86 (2H, s), 9.87 (2H, s), 9.88 (2H, s), 9.89 (2H, s), 9.90 (2H, s), 9.91 (2H, s), 9.92 (2H, s), 9.93 (2H, s), 9.94 (2H, s), 9.95 (2H, s), 9.96 (2H, s), 9.97 (2H, s), 9.98 (2H, s), 9.99 (2H, s), 10.00 (2H, s), 10.01 (2H, s), 10.02 (2H, s), 10.03 (2H, s), 10.04 (2H, s), 10.05 (2H, s), 10.06 (2H, s), 10.07 (2H, s), 10.08 (2H, s), 10.09 (2H, s), 10.10 (2H, s), 10.11 (2H, s), 10.12 (2H, s), 10.13 (2H, s), 10.14 (2H, s), 10.15 (2H, s), 10.16 (2H, s), 10.17 (2H, s), 10.18 (2H, s), 10.19 (2H, s), 10.20 (2H, s), 10.21 (2H, s), 10.22 (2H, s), 10.23 (2H, s), 10.24 (2H, s), 10.25 (2H, s), 10.26 (2H, s), 10.27 (2H, s), 10.28 (2H, s), 10.29 (2H, s), 10.30 (2H, s), 10.31 (2H, s), 10.32 (2H, s), 10.33 (2H, s), 10.34 (2H, s), 10.35 (2H, s), 10.36 (2H, s), 10.37 (2H, s), 10.38 (2H, s), 10.39 (2H, s), 10.40 (2H, s), 10.41 (2H, s), 10.42 (2H, s), 10.43 (2H, s), 10.44 (2H, s), 10.45 (2H, s), 10.46 (2H, s), 10.47 (2H, s), 10.48 (2H, s), 10.49 (2H, s), 10.50 (2H, s), 10.51 (2H, s), 10.52 (2H, s), 10.53 (2H, s), 10.54 (2H, s), 10.55 (2H, s), 10.56 (2H, s), 10.57 (2H, s), 10.58 (2H, s), 10.59 (2H, s), 10.60 (2H, s), 10.61 (2H, s), 10.62 (2H, s), 10.63 (2H, s), 10.64 (2H, s), 10.65 (2H, s), 10.66 (2H, s), 10.67 (2H, s), 10.68 (2H, s), 10.69 (2H, s), 10.70 (2H, s), 10.71 (2H, s), 10.72 (2H, s), 10.73 (2H, s), 10.74 (2H, s), 10.75 (2H, s), 10.76 (2H, s), 10.77 (2H, s), 10.78 (2H, s), 10.79 (2H, s), 10.80 (2H, s), 10.81 (2H, s), 10.82 (2H, s), 10.83 (2H, s), 10.84 (2H, s), 10.85 (2H, s), 10.86 (2H, s), 10.87 (2H, s), 10.88 (2H, s), 10.89 (2H, s), 10.90 (2H, s), 10.91 (2H, s), 10.92 (2H, s), 10.93 (2H, s), 10.94 (2H, s), 10.95 (2H, s), 10.96 (2H, s), 10.97 (2H, s), 10.98 (2H, s), 10.99 (2H, s), 11.00 (2H, s), 11.01 (2H, s), 11.02 (2H, s), 11.03 (2H, s), 11.04 (2H, s), 11.05 (2H, s), 11.06 (2H, s), 11.07 (2H, s), 11.08 (2H, s), 11.09 (2H, s), 11.10 (2H, s), 11.11 (2H, s), 11.12 (2H, s), 11.13 (2H, s), 11.14 (2H, s), 11.15 (2H, s), 11.16 (2H, s), 11.17 (2H, s), 11.18 (2H, s), 11.19 (2H, s), 11.20 (2H, s), 11.21 (2H, s), 11.22 (2H, s), 11.23 (2H, s), 11.24 (2H, s), 11.25 (2H, s), 11.26 (2H, s), 11.27 (2H, s), 11.28 (2H, s), 11.29 (2H, s), 11.30 (2H, s), 11.31 (2H, s), 11.32 (2H, s), 11.33 (2H, s), 11.34 (2H, s), 11.35 (2H, s), 11.36 (2H, s), 11.37 (2H, s), 11.38 (2H, s), 11.39 (2H, s), 11.40 (2H, s), 11.41 (2H, s), 11.42 (2H, s), 11.43 (2H, s), 11.44 (2H, s), 11.45 (2H, s), 11.46 (2H, s), 11.47 (2H, s), 11.48 (2H, s), 11.49 (2H, s), 11.50 (2H, s), 11.51 (2H, s), 11.52 (2H, s), 11.53 (2H, s), 11.54 (2H, s), 11.55 (2H, s), 11.56 (2H, s), 11.57 (2H, s), 11.58 (2H, s), 11.59 (2H, s), 11.60 (2H, s), 11.61 (2H, s), 11.62 (2H, s), 11.63 (2H, s), 11.64 (2H, s), 11.65 (2H, s), 11.66 (2H, s), 11.67 (2H, s), 11.68 (2H, s), 11.69 (2H, s), 11.70 (2H, s), 11.71 (2H, s), 11.72 (2H, s), 11.73 (2H, s), 11.74 (2H, s), 11.75 (2H, s), 11.76 (2H, s), 11.77 (2H, s), 11.78 (2H, s), 11.79 (2H, s), 11.80 (2H, s), 11.81 (2H, s), 11.82 (2H, s), 11.83 (2H, s), 11.84 (2H, s), 11.85 (2H, s), 11.86 (2H, s), 11.87 (2H, s), 11.88 (2H, s), 11.89 (2H, s), 11.90 (2H, s), 11.91 (2H, s), 11.92 (2H, s), 11.93 (2H, s), 11.94 (2H, s), 11.95 (2H, s), 11.96 (2H, s), 11.97 (2H, s), 11.98 (2H, s), 11.99 (2H, s), 12.00 (2H, s), 12.01 (2H, s), 12.02 (2H, s), 12.03 (2H, s), 12.04 (2H, s), 12.05 (2H, s), 12.06 (2H, s), 12.07 (2H, s), 12.08 (2H, s), 12.09 (2H, s), 12.10 (2H, s), 12.11 (2H, s), 12.12 (2H, s), 12.13 (2H, s), 12.14 (2H, s), 12.15 (2H, s), 12.16 (2H, s), 12.17 (2H, s), 12.18 (2H, s), 12.19 (2H, s), 12.20 (2H, s), 12.21 (2H, s), 12.22 (2H, s), 12.23 (2H, s), 12.24 (2H, s), 12.25 (2H, s), 12.26 (2H, s), 12.27 (2H, s), 12.28 (2H, s), 12.29 (2H, s), 12.30 (2H, s), 12.31 (2H, s), 12.32 (2H, s), 12.33 (2H, s), 12.34 (2H, s), 12.35 (2H, s), 12.36 (2H, s), 12.37 (2H, s), 12.38 (2H, s), 12.39 (2H, s), 12.40 (2H, s), 12.41 (2H, s), 12.42 (2H, s), 12.43 (2H, s), 12.44 (2H, s), 12.45 (2H, s), 12.46 (2H, s), 12.47 (2H, s), 12.48 (2H, s), 12.49 (2H, s), 12.50 (2H, s), 12.51 (2H, s), 12.52 (2H, s), 12.53 (2H, s), 12.54 (2H, s), 12.55 (2H, s), 12.56 (2H, s), 12.57 (2H, s), 12.58 (2H, s), 12.59 (2H, s), 12.60 (2H, s), 12.61 (2H, s), 12.62 (2H, s), 12.63 (2H, s), 12.64 (2H, s), 12.65 (2H, s), 12.66 (2H, s), 12.67 (2H, s), 12.68 (2H, s), 12.69 (2H, s), 12.70 (2H, s), 12.71 (2H, s), 12.72 (2H, s), 12.73 (2H, s), 12.74 (2H, s), 12.75 (2H, s), 12.76 (2H, s), 12.77 (2H, s), 12.78 (2H, s), 12.79 (2H, s), 12.80 (2H, s), 12.81 (2H, s), 12.82 (2H, s), 12.83 (2H, s), 12.84 (2H, s), 12.85 (2H, s), 12.86 (2H, s), 12.87 (2H, s), 12.88 (2H, s), 12.89 (2H, s), 12.90 (2H, s), 12.91 (2H, s), 12.92 (2H, s), 12.93 (2H, s), 12.94 (2H, s), 12.95 (2H, s), 12.96 (2H, s), 12.97 (2H, s), 12.98 (2H, s), 12.99 (2H, s), 13.00 (2H, s), 13.01 (2H, s), 13.02 (2H, s), 13.03 (2H, s), 13.04 (2H, s), 13.05 (2H, s), 13.06 (2H, s), 13.07 (2H, s), 13.08 (2H, s), 13.09 (2H, s), 13.10 (2H, s), 13.11 (2H, s), 13.12 (2H, s), 13.13 (2H, s), 13.14 (2H, s), 13.15 (2H, s), 13.16 (2H, s), 13.17 (2H, s), 13.18 (2H, s), 13.19 (2H, s), 13.20 (2H, s), 13.21 (2H, s), 13.22 (2H, s), 13.23 (2H, s), 13.24 (2H, s), 13.25 (2H, s), 13.26 (2H, s), 13.27 (2H, s), 13.28 (2H, s), 13.29 (2H, s), 13.30 (2H, s), 13.31 (2H, s), 13.32 (2H, s), 13.33 (2H, s), 13.34 (2H, s), 13.35 (2H, s), 13.36 (2H, s), 13.37 (2H, s), 13.38 (2H, s), 13.39 (2H, s), 13.40 (2H, s), 13.41 (2H, s), 13.42 (2H, s), 13.43 (2H, s), 13.44 (2H, s), 13.45 (2H, s), 13.46 (2H, s), 13.47 (2H, s), 13.48 (2H, s), 13.49 (2H, s), 13.50 (2H, s), 13.51 (2H, s), 13.52 (2H, s), 13.53 (2H, s), 13.54 (2H, s), 13.55 (2H, s), 13.56 (2H, s), 13.57 (2H, s), 13.58 (2H, s), 13.59 (2H, s), 13.60 (2H, s), 13.61 (2H, s), 13.62 (2H, s), 13.63 (2H, s), 13.64 (2H, s), 13.65 (2H, s), 13.66 (2H, s), 13.67 (2H, s), 13.68 (2H, s), 13.69 (2H, s), 13.70 (2H, s), 13.71 (2H, s), 13.72 (2H, s), 13.73 (2H, s), 13.74 (2H, s), 13.75 (2H, s), 13.76 (2H, s), 13.77 (2H, s), 13.78 (2H, s), 13.79 (2H, s), 13.80 (2H, s), 13.81 (2H, s), 13.82 (2H, s), 13.83 (2H, s), 13.84 (2H, s), 13.85 (2H, s), 13.86 (2H, s), 13.87 (2H, s), 13.88 (2H, s), 13.89 (2H, s), 13.90 (2H, s), 13.91 (2H, s), 13.92 (2H, s), 13.93 (2H, s), 13.94 (2H, s), 13.95 (2H, s), 13.96 (2H, s), 13.97 (2H, s), 13.98 (2H, s), 13.99 (2H, s), 14.00 (2H, s), 14.01 (2H, s), 14.02 (2H, s), 14.03 (2H, s), 14.04 (2H, s), 14.05 (2H, s), 14.06 (2H, s), 14.07 (2H, s), 14.08 (2H, s), 14.09 (2H, s), 14.10 (2H, s), 14.11 (2H, s), 14.12 (2H, s), 14.13 (2H, s), 14.14 (2H, s), 14.15 (2H, s), 14.16 (2H, s), 14.17 (2H, s), 14.18 (2H, s), 14.19 (2H, s), 14.20 (2H, s), 14.21 (2H, s), 14.22 (2H, s), 14.23 (2H, s), 14.24 (2H, s), 14.25 (2H, s), 14.26 (2H, s), 14.27 (2H, s), 14.28 (2H, s), 14.29 (2H, s), 14.30 (2H, s), 14.31 (2H, s), 14.32 (2H, s), 14.33 (2H, s), 14.34 (2H, s), 14.35 (2H, s), 14.36 (2H, s), 14.37 (2H, s), 14.38 (2H, s), 14.39 (2H, s), 14.40 (2H, s), 14.41 (2H, s), 14.42 (2H, s), 14.43 (2H, s), 14.44 (2H, s), 14.45 (2H, s), 14.46 (2H, s), 14.47 (2H, s), 14.48 (2H, s), 14.49 (2H, s), 14.50 (2H, s), 14.51 (2H, s), 14.52 (2H, s), 14.53 (2H, s), 14.54 (2H, s), 14.55 (2H, s), 14.56 (2H, s), 14.57 (2H, s), 14.58 (2H, s), 14.59 (2H, s), 14.60 (2H, s), 14.61 (2H, s), 14.62 (2H, s), 14.63 (2H, s), 14.64 (2H, s), 14.65 (2H, s), 14.66 (2H, s), 14.67 (2H, s), 14.68 (2H, s), 14.69 (2H, s), 14.70 (2H, s), 14.71 (2H, s), 14.72 (2H, s), 14.73 (2H, s), 14.74 (2H, s), 14.75 (2H, s), 14.76 (2H, s), 14.77 (2H, s), 14.78 (2H, s), 14.79 (2H, s), 14.80 (2H, s), 14.81 (2H, s), 14.82 (2H, s), 14.83 (2H, s), 14.84 (2H, s), 14.85 (2H, s), 14.86 (2H, s), 14.87 (2H, s), 14.88 (2H, s), 14.89 (2H, s), 14.90 (2H, s), 14.91 (2H, s), 14.92 (2H, s), 14.93 (2H, s), 14.94 (2H, s), 14.95 (2H, s), 14.96 (2H, s), 14.97 (2H, s), 14.98 (2H, s), 14.99 (2H, s), 15.00 (2H, s), 15.01 (2H, s), 15.02 (2H, s), 15.03 (2H, s), 15.04 (2H, s), 15.05 (2H, s), 15.06 (2H, s), 15.07 (2H, s), 15.08 (2H, s), 15.09 (2H, s), 15.10 (2H, s), 15.11 (2H, s), 15.12 (2H, s), 15.13 (2H, s), 15.14 (2H, s), 15.15 (2H, s), 15.16 (2H, s), 15.17 (2H, s), 15.18 (2H, s), 15.19 (2H, s), 15.20 (2H, s), 15.21 (2H, s), 15.22 (2H, s), 15.23 (2H, s), 15.24 (2H, s), 15.25 (2H, s), 15.26 (2H, s), 15.27 (2H, s), 15.28 (2H, s), 15.29 (2H, s), 15.30 (2H, s), 15.31 (2H, s), 15.32 (2H, s), 15.33 (2H, s), 15.34 (2H, s), 15.35 (2H, s), 15.36 (2H, s), 15.37 (2H, s), 15.38 (2H, s), 15.39 (2H, s), 15.40 (2H, s), 15.41 (2H, s), 15.42 (2H, s), 15.43 (2H, s), 15.44 (2H, s), 15.45 (2H, s), 15.46 (2H, s), 15.47 (2H, s), 15.48 (2H, s), 15.49 (2H, s), 15.50 (2H, s), 15.51 (2H, s), 15.52 (2H, s), 15.53 (2H, s), 15.54 (2H, s), 15.55 (2H, s), 15.56 (2H, s), 15.57 (2H, s), 15.58 (2H, s), 15.59 (2H, s), 15.60 (2H, s), 15.61 (2H, s), 15.62 (2H, s), 15.63 (2H, s), 15.64 (2H, s), 15.65 (2H, s), 15.66 (

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.